

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Numéro de publication: **0 425 633 B1**

(12)

## FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication de fascicule du brevet: **27.07.94** (51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **C10G 9/16**

(21) Numéro de dépôt: **90907103.7**

(22) Date de dépôt: **13.04.90**

(86) Numéro de dépôt internationale :  
**PCT/FR90/00273**

(87) Numéro de publication internationale :  
**WO 90/12852 (01.11.90 90/25)**

(54) **PROCEDE DE VAPOCRAQUAGE D'HYDROCARBURES.**

(30) Priorité: **14.04.89 FR 8904986**  
**12.07.89 FR 8909375**  
**06.10.89 FR 8913070**

(43) Date de publication de la demande:  
**08.05.91 Bulletin 91/19**

(45) Mention de la délivrance du brevet:  
**27.07.94 Bulletin 94/30**

(84) Etats contractants désignés:  
**AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI LU NL SE**

(56) Documents cités:  
**DE-A- 2 019 475**  
**NL-A- 7 016 475**  
**US-A- 1 939 112**  
**US-A- 4 046 670**  
**US-A- 4 297 147**

(73) Titulaire: **PROCEDES PETROLIERS ET PETRO-CHIMIQUES**  
**22, allée Claude Monet**  
**F-78160 Marly-le-Roy(FR)**

Titulaire: **LENGLET, Eric**  
**22, allée Claude-Monet**  
**F-78160 Marly-le-Roi(FR)**

(72) Inventeur: **LENGLET, Eric**  
**22, allée Claude-Monet**  
**F-78160 Marly-le-Roi(FR)**

(74) Mandataire: **Andreeff, François et al**  
**INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE**  
**4, avenue de Bols-Préau**  
**F-92502 Ruell-Malmaison (FR)**

**EP 0 425 633 B1**

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

## Description

L'invention concerne un procédé de vapocraquage d'hydrocarbures, permettant notamment d'éviter ou au moins de limiter le cokage de l'installation de vapocraquage.

Le vapocraquage des hydrocarbures consiste à soumettre une charge d'hydrocarbures mélangée avec de la vapeur d'eau à un craquage thermique dans une installation comprenant notamment un four à tubes dans lesquels la charge est portée à une température d'environ 800 à 900 ° C, puis des moyens de trempe indirecte des effluents gazeux sortant du four, permettant de refroidir rapidement ces effluents pour arrêter les réactions de craquage.

L'inconvénient principal de ce procédé réside dans l'encrassement progressif de l'installation par le coke qui se dépose dans le four et dans les moyens de trempe indirecte.

Il se forme sur les parois internes de l'installation qui sont en contact avec la charge de craquage, une couche de coke dont l'épaisseur croît progressivement, qui est néfaste du point de vue du transfert thermique, et qui conduit à une augmentation des pertes de charge dans les tubes du four et à une réduction des rendements.

On est donc conduit à éliminer périodiquement le coke déposé dans ces installations.

Pour cela, on a déjà proposé un procédé de décokage chimique oxydant par un mélange air-vapeur. La mise en œuvre de ce procédé nécessite cependant d'arrêter le fonctionnement de l'installation de vapocraquage et de l'isoler des équipements situés en aval.

On a également proposé de réaliser le décokage des moyens de trempe indirecte par sablage hydraulique ou au moyen de jets d'eau sous très haute pression, permettant de fracturer la couche de coke. Là encore, il faut arrêter complètement l'installation de vapocraquage.

On a aussi proposé des procédés de décokage qui consistent pour l'essentiel à injecter des particules solides dans l'installation de vapocraquage. Un premier procédé consiste à faire circuler un courant de gaz neutre, véhiculant des particules métalliques de dimension relativement importante (250-2500 µm) dans le four préalablement relié à l'atmosphère. Un autre procédé propose de réaliser un sablage continu de l'installation de vapocraquage, par injection de sable dans la charge liquide d'hydrocarbures. Les particules de sable traversent le four de vapocraquage et les moyens de trempe indirecte et sont finalement piégées par l'huile lourde utilisée pour la trempe directe des effluents gazeux. Comme les particules de sable ont en général un diamètre moyen de l'ordre du millimètre, il en résulte une érosion importante des tubes

dans lesquels circulent la charge et les effluents de vapocraquage. De plus, il est à peu près impossible de séparer économiquement les particules de sable de l'huile lourde de trempe directe, de sorte que les particules de sable ne sont pas recyclables et que l'huile de trempe devient inutilisable.

Il en résulte que les procédés connus de vapocraquage d'hydrocarbures sont exécutés de façon discontinue, les périodes de vapocraquage d'hydrocarbures alternant avec des intervalles de décokage des installations, ce qui entraîne des baisses de rendement et des augmentations de coût.

L'invention a précisément pour objet un procédé de vapocraquage d'hydrocarbures qui puisse être exécuté de façon continue sur de très longues périodes, sans qu'il soit nécessaire d'arrêter le vapocraquage pour procéder à un décokage de l'installation correspondante.

L'invention a également pour objet un procédé de ce type, permettant d'empêcher ou au moins de limiter très fortement le cokage de l'installation, sans risque de détérioration des composants de cette installation.

Procédé de vapocraquage d'hydrocarbures dans une installation comprenant au moins un four de craquage à tubes et des moyens de trempe indirecte des effluents gazeux quittant le four, le procédé étant caractérisé en ce que :

a) on introduit un mélange de vapeur d'eau et d'une charge hydrocarbonée dans les tubes, on fait réagir le mélange dans des conditions de vapocraquage appropriées et on produit les effluents gazeux que l'on introduit dans les moyens de trempe indirecte, on laisse se déposer sur les parois internes de l'installation une couche de coke d'épaisseur moyenne comprise entre 0,5 et 4 mm et suffisante pour protéger lesdites parois de l'action érosive de particules solides ; et par la suite

b) on introduit un mélange de vapeur d'eau et de la charge hydrocarbonée dans les tubes recouverts de la couche de coke formée à l'étape a) tout en injectant simultanément dans l'installation un courant de gaz à vitesse élevée contenant des particules solides érosives de diamètre moyen inférieur à 250 micromètres environ à un débit moyen de particules injectées dans l'installation inférieur à 10% en poids du débit d'hydrocarbures et de vapeur d'eau à craquer, de façon à limiter sensiblement par action érosive un nouveau dépôt de coke tout en préservant la couche de coke formée à l'étape a).

Dans un autre mode de réalisation qui est l'objet de la demande européenne EP-A-0 419 643, des moyens analogues sont utilisés pour empêcher totalement la formation de coke sur les parois internes de l'installation.

Le procédé selon l'invention permet donc de réaliser un vapocraquage continu d'hydrocarbures, sans qu'il soit nécessaire d'arrêter ce procédé pour décoker périodiquement l'installation de vapocraquage. Par ailleurs, les risques de détérioration des composants sont évités, grâce au fait que les parties de ces composants, qui sont soumises à l'action des particules solides érosives, sont recouvertes d'une couche de protection en une matière très dure, qui est avantageusement constituée par le coke lui-même, et que l'on a laissée à dessein se former sur les parois internes de l'installation. Les quantités, les dimensions et/ou les masses des particules solides injectées dans l'installation sont déterminées de façon à ce que l'érosion de la couche de coke par ces particules soit nulle ou sensiblement négligeable, et que le coke nouvellement formé qui se dépose sur cette couche de coke soit éliminé au fur et à mesure de sa formation.

La précouche de coke, après un séjour dans le four allant de quelques heures à quelques jours, sous une température voisine de 1000 °C tend à durcir par déshydrogénation et calcination, et est moins facilement érodable que le coke nouvellement formé.

Selon une autre caractéristique de l'invention, ce procédé consiste à mesurer les pertes de charge d'au moins certains tubes du four, à mesurer le débit de la charge d'hydrocarbures ou de vapeur d'eau, à corriger les valeurs mesurées des pertes de charge dans les tubes en fonction du débit mesuré de la charge d'hydrocarbures ou de vapeur d'eau, et à réguler ces pertes de charge par variation des quantités de particules solides injectées dans l'installation.

On peut ainsi, simplement et de façon relativement précise, réguler l'épaisseur moyenne de la couche de coke déposée sur les parois internes de l'installation, et la maintenir sensiblement égale à une valeur prédéterminée.

On peut pour cela maintenir les valeurs corrigées des pertes de charge dans les tubes sensiblement égales à une valeur comprise entre 130 et 300 % environ de la perte de charge corrigée dans un tube propre (non coké).

L'épaisseur moyenne de la couche de coke durcie protégeant les parois internes du four est de préférence comprise entre 0,5 et 4 mm environ.

Cette précouche protectrice de coke protège les parois des tubes du four. Il n'est pas indispensable de maintenir également une précouche de coke sur les parois de la chaudière de tremp, les risques d'érosion des tubes étant limités à ce niveau en raison des vitesses de circulation beaucoup plus basses.

Selon une autre caractéristique avantageuse de l'invention, ce procédé consiste également à aug-

menter la dureté de ladite couche de coke, en la soumettant à une élévation de température, éventuellement cyclique, comprise par exemple entre 20 et 140 °C. Cette élévation de température au-dessus de sa température lors du vapocraquage ultérieur se traduit en effet par une augmentation de la dureté de la couche de coke.

On peut également faire fonctionner l'installation avec des hydrocarbures particuliers différents de ceux de la charge de l'installation pendant la formation de cette couche de coke, par exemple avec des hydrocarbures légers, du type C1 à C4, tels que de l'éthane par exemple.

Ce fonctionnement se traduit par la formation d'une couche de coke plus dure sur les parois internes de l'installation.

Ainsi donc, il est possible suivant l'invention d'obtenir une précouche de coke de dureté accrue, ce qui la rend moins fragile et augmente son effet protecteur du métal des tubes.

Selon encore une autre caractéristique de l'invention, les particules solides injectées dans l'installation ont un diamètre moyen inférieur à 250 µm environ, par exemple compris entre 5 et 150 µm, le débit moyen de particules injectées dans l'installation étant inférieur à 10% en poids du débit d'hydrocarbures et de vapeur d'eau constituant la charge à craquer.

Ces particules très fines, en quantité limitée, confèrent au gaz un caractère légèrement érosif, permettant d'éliminer le coke nouvellement formé par de multiples impacts de faible énergie, sans fracturer la précouche protectrice de coke durci.

Selon une autre caractéristique de l'invention, ce procédé consiste également à séparer les particules solides des effluents gazeux en sortie des moyens de tremp indirecte, grâce à des moyens de séparation gaz-solide du type cyclone, à stocker dans un réservoir lesdites particules solides sortant des moyens de séparation, et à relier périodiquement ce réservoir à une source de gaz sous pression et à un conduit d'injection des particules dans l'installation, pour le recyclage de ces particules.

L'utilisation d'un ou de plusieurs cyclones en sortie des moyens de tremp indirecte permet de séparer les effluents gazeux et les particules solides avec une efficacité très élevée (qui peut atteindre 99% ou davantage).

Cela permet en outre de récupérer les particules solides et de les recycler ensuite dans l'installation, après avoir remonté leur niveau de pression.

Le procédé selon l'invention prévoit également d'injecter les particules solides dans un collecteur d'alimentation des tubes du four de vapocraquage, à répartir les particules solides dans ces tubes au moyen d'embouts montés à l'extrémité des tubes

et faisant sailli dans le collecteur, ces embouts ayant une section d'entrée orientée vers l'amont du collecteur, et à uniformiser les répartitions de particules solides dans les tubes en prélevant à l'extrémité aval du collecteur une fraction du débit gaz-particules solides circulant dans le collecteur.

On évite ainsi des distributions irrégulières de particules dans les différents tubes du four de vapocraquage, et on assure un décokage uniforme des tubes, au fur et à mesure de la formation du coke.

Par ailleurs, le débit gaz-particules solides qui est prélevé à l'extrémité aval du collecteur, est avantageusement recyclé à l'extrémité amont de ce collecteur.

L'invention sera mieux comprise et d'autres caractéristiques, détails et avantages de celle-ci apparaîtront plus clairement à la lecture de la description qui suit, faite à titre d'exemple en référence aux dessins annexés dans lesquels :

la figure 1 représente schématiquement une installation de vapocraquage permettant l'exécution du procédé selon l'invention;

la figure 2 représente schématiquement, à une plus grande échelle, une variante de réalisation d'une partie de cette installation;

la figure 3 représente schématiquement des moyens de répartition de particules solides érosives dans les tubes d'un four de vapocraquage.

L'installation représentée en figure 1 comprend un four 10 à tubes 12 monopasse qui sont reliés à un collecteur d'alimentation 14 à l'une de leurs extrémités et qui comprennent, à leurs extrémités opposées, des chaudières de trempe individuelles 16 reliées à un collecteur de sortie 18.

La charge d'hydrocarbures à craquer est amenée à l'état liquide par une conduite 20 dans une zone de convection 22 du four, permettant son chauffage et sa vaporisation.

Une conduite 24 d'amenée de vapeur d'eau est raccordée à la conduite 20 dans cette zone 22 du four 10. Un conduit de préchauffage 26 permet d'amener le mélange d'hydrocarbures vaporisé et de vapeur d'eau au collecteur 14 alimentant les tubes 12 du four.

Le collecteur de sortie 18 est raccordé à au moins un cyclone 28 (ou à plusieurs cyclones montés en série et/ou en parallèle), comprenant un conduit supérieur 30 de sortie des effluents gazeux et un conduit inférieur 32 de sortie des particules solides.

Le conduit inférieur 32 est relié par une vanne d'arrêt 34 et une vanne à volet 36 à deux réservoirs 38 de stockage de particules, qui sont agencés en parallèle. Une vanne d'isolement 40 est montée entre chaque réservoir 38 et la vanne à volet 36.

Chaque réservoir 38 comprend des moyens, tels par exemple qu'un tamis vibrant, de séparation et de retenue des particules solides grossières ainsi qu'un orifice d'évacuation de ces particules (trappe de visite).

La partie inférieure de chaque réservoir 38, dans laquelle se rassemblent les particules solides fines, est reliée par un organe tournant motorisé 42 (du type vis ou écluse rotative) et par une vanne d'isolement 44 à un conduit 46 de recyclage des particules solides dans l'installation.

Une source 48 de gaz sous pression alimente le conduit 46 par un débit de gaz à vitesse moyenne ou relativement faible (par exemple un débit de vapeur d'eau surchauffé circulant à 20 m/s).

Un système de vannes 50 permet de relier chaque réservoir 38, soit à la source de gaz sous pression 48, soit au conduit 30 par lequel les effluents gazeux sortent du cyclone 28.

Un réservoir indépendant 52, rempli de particules solides neuves de granulométrie moyenne déterminée, permet par l'intermédiaire d'un organe tournant motorisé et d'une vanne d'isolement, d'injecter un appoint de particules dans le conduit de recyclage 46. La partie supérieure du réservoir 52 est reliée à la sortie de ce réservoir par un conduit réalisant un équilibrage de pression.

Chaque réservoir 38, ou l'un d'entre eux, peut comprendre, en partie inférieure, un conduit de purge 54 permettant de soutirer une certaine quantité de particules solides usées.

Le conduit de recyclage 46 est relié par des vannes d'arrêt à différents points de l'installation de vapocraquage, en particulier à l'entrée du conduit 26, à l'entrée des chaudières de trempe indirecte 16, et à la conduite 26 pour nettoyer le conduit de vaporisation de la charge situé dans la partie 22 du four 10 (par exemple au point où la charge d'hydrocarbures est entièrement vaporisée).

L'installation de la figure 1 comprend encore des moyens 56 de mesure des pertes de charge réelles dans certains des tubes 12 du four, pour connaître l'augmentation de ces pertes de charge qui est due au dépôt de coke sur les parois internes des tubes. Les moyens 56 de mesure des pertes de charge sont reliés, par un circuit de correction 58 associé à des moyens 60 de mesure du débit de la charge d'hydrocarbures (ou de vapeur d'eau), à un circuit logique 62 de commande permettant de réguler les pertes de charge réelles dans les tubes du four à une valeur comprise entre 130 et 300 % environ de la valeur de ces pertes de charge dans des tubes propres, dans les mêmes conditions de fonctionnement du four (même charge d'hydrocarbures et même débit de vapeur d'eau). De préférence, la perte de charge réelle dans les tubes du four, corrigée en fonction du débit, est maintenue à une valeur comprise entre

130 et 180% environ de la perte de charge dans des tubes propres.

Le circuit de commande 62 peut agir sur les moyens suivants :

- la quantité de particules solides d'appoint délivrées par le réservoir 52,
- la purge de l'un ou des réservoirs 38 par le conduit 54,
- la fréquence des cycles et le débit de recyclage des particules solides à partir des réservoirs 38.

Le fonctionnement de l'installation est le suivant :

la charge d'hydrocarbures à craquer est préchauffée, mélangée à la vapeur d'eau et vaporisée dans la partie 22 du four, puis elle subit un vapocraquage dans les tubes 12 avec un temps de séjour très bref dans ces tubes. Les effluents gazeux de vapocraquage subissent ensuite une trempe indirecte dans les chaudières 16, passent dans le cyclone 28 et gagnent des moyens de trempe directe par injection d'huile de pyrolyse.

Au début du fonctionnement de l'installation, ou à l'issue d'un décokage réalisé par des moyens quelconques, on n'injecte pas de particules solides érosives dans la charge d'hydrocarbures et de vapeur d'eau circulant dans l'installation. La formation de coke sur les parois internes de la conduite 26 du collecteur 14, de tous les tubes 12 du four et des tubes des chaudières 16, est relativement importante et rapide. On laisse donc se former sur toutes ces parois une couche protectrice de coke, qui durcit rapidement et qui peut avoir une épaisseur moyenne comprise entre 0,5 et 4 mm, ou entre 1 et 3 mm. Le contrôle de l'épaisseur de cette couche de coke est réalisé grâce aux moyens précités 56 de mesure des pertes de charge dans des tubes 12, et de correction des valeurs mesurées en fonction du débit de la charge d'hydrocarbures ou de vapeur d'eau.

Lorsque la perte de charge corrigée d'un tube du four a atteint une valeur prédéterminée, comprise entre 130 et 300% environ de la perte de charge d'un tube propre, on considère que la couche de coke formée sur les parois internes de l'installation a une épaisseur suffisante.

Avantageusement, on peut augmenter la dureté de cette couche de coke en la soumettant à une élévation de température, éventuellement cyclique, comprise entre 20 et 140°C. Pour cela, on laisse augmenter la température de peau des tubes soit en réduisant le débit de la charge à craquer, soit en augmentant le chauffage du four. Il en résulte un durcissement appréciable de la couche de coke.

En variante, on obtient un résultat équivalent en faisant fonctionner l'installation avec des hydrocarbures légers (du type C1 à C4) qui sont craqués

à haute température, ou bien en faisant fonctionner l'installation avec des composés soufrés. Le coke qui est formé par craquage d'éthane, d'éthylène, de propane, de propylène, ou de composés soufrés a en effet une dureté supérieure à celle du coke formé par craquage de charge plus classiques, telles que du naphta et du gas oil.

Lorsque la couche de coke déposée sur les parois internes de l'installation a une épaisseur moyenne déterminée ou après que cette couche de coke ait éventuellement été durcie par l'un des procédés précités, on injecte dans cette installation des particules solides érosives qui vont être entraînées par la charge d'hydrocarbures et de vapeur d'eau et qui vont éliminer le coke nouvellement formé au fur et à mesure qu'il tend à se déposer sur la couche de coke précitée.

Les quantités et dimensions et/ou masses des particules solides injectées sont déterminées pour provoquer l'élimination du coke nouvellement formé, tout en respectant la couche de protection déjà déposée sur les parois internes de l'installation.

On utilise donc des particules solides érosives ayant un diamètre moyen inférieur à 250 µm environ de préférence compris entre 5 et 150 µm. le débit de ces particules est inférieur à 10% en poids de la charge d'hydrocarbures et de vapeur d'eau, et est compris entre 0,1 et 8 % en poids de cette charge, de préférence.

On peut utiliser un mélange de deux types de particules, par exemple un premier type de particules ayant une masse moyenne et une granulométrie relativement faible (par exemple comprise entre 5 et 100 µm) le deuxième type de particules comprenant des particules de masse plus importante. Dans ce cas, les particules les plus lourdes amorcent l'érosion du coke nouvellement déposé, tandis que les particules les plus fines et les plus légères propagent cette érosion.

Les particules solides utilisées peuvent être des particules sensiblement sphériques, par exemple de silice-alumine, telles que des particules de catalyseur de craquage catalytique déjà usé. On peut également utiliser des particules de métal, par exemple de fer, d'acier, de nickel, d'un alliage contenant du nickel, etc, et d'autres particules plus dures et plus érosives (par exemple de catalyseur de craquage ou d'un alliage métallique réfractaire et dur).

Les particules solides circulant dans l'installation gagnent le ou les cyclones 28, où elles sont séparées des effluents gazeux avec une efficacité très élevée, puis sortent de chaque cyclone 28 par son conduit inférieur 32 pour gagner en alternance l'un et l'autre réservoirs 38, la vanne à volet permettant de sélectionner le réservoir dans lequel les particules seront stockées. Quand l'un des ré-

servoires 38 est utilisé pour le stockage des particules solides, l'autre réservoir 38 peut être utilisé pour réinjecter ces particules dans l'installation. Pour cela, la vanne supérieure d'isolement 40 de ce réservoir est fermée, la partie supérieure du réservoir est isolée du conduit 30 de sortie des effluents gazeux du cyclone 28, et est reliée à la source de gaz sous pression 48, l'organe tournant 42 est entraîné en rotation et la vanne d'isolement inférieure 44 est ouverte.

Lorsque ce réservoir est vide, il peut être utilisé à nouveau pour le stockage des particules, tandis que les particules solides stockées dans l'autre réservoir 38 sont recyclées dans l'installation.

Le fonctionnement de ces moyens de stockage et de recyclage de particules solides a été décrit plus en détail dans une autre Demande de Brevet des mêmes demandeurs déposée le même jour que la présente Demande de Brevet. En tant que de besoin, l'homme du métier pourra se reporter à cette autre Demande de Brevet, dont la description est incorporée ici par référence.

On a représenté en figure 2 une variante de réalisation des moyens de stockage et de recyclage de particules solides. Les moyens représentés en figure 2 diffèrent de ceux de la figure 1 en ce que les deux réservoirs 38 sont montés en série, et non plus en parallèle. En outre, une vanne à trois voies 64 permet de relier le réservoir inférieur 38, soit à la source de gaz sous pression 48 par l'intermédiaire d'une vanne d'arrêt 66 soit au conduit 30 de sortie des effluents gazeux du cyclone 28 par l'intermédiaire d'une autre vanne d'arrêt 66.

On a également prévu un conduit 68 d'amenée d'un gaz de barrage qui débouche en partie supérieure du réservoir supérieur 38. Ce gaz de barrage est exempt d'aromatiques lourds et peut être de la vapeur d'eau. Il permet d'éviter le cokage du réservoir supérieur 38 et de son tamis filtrant, en évitant la présence de gaz craqués.

Pour le reste, les moyens sont les mêmes que ceux déjà décrits en référence à la figure 1 et le fonctionnement de cette variante de réalisation est sensiblement identique à celui des moyens correspondants de la figure 1, les deux réservoirs 38 étant toujours utilisés en alternance pour le stockage et le recyclage des particules solides.

La séparation des particules solides dans un cyclone peut être faite en deux étapes, dans le cas où les effluents gazeux pénétrant dans le cyclone comprendraient des traces de liquide :

- une première étape où les effluents gazeux sont séchés (par exemple en sortie d'un premier cyclone par mélange avec un courant de gaz surchauffé et/ou par recyclage de particules sèches et chaudes)

- une seconde étape, de séparation des particules séchées.

La figure 3 représente des moyens de répartition uniforme de particules solides dans les différents tubes 12 du four de vapocraquage. Le collecteur 14 d'alimentation des tubes 12 reçoit à son extrémité amont une charge d'hydrocarbures vaporisés et de vapeur d'eau qui se trouve par exemple à une température de l'ordre de 550 °C et dans laquelle on a injecté une petite quantité de particules solides.

Les tubes 12 du four forment une ou plusieurs rangées parallèles et débouchent à intervalles réguliers dans le collecteur 14. Celui-ci a une section qui décroît progressivement de son extrémité amont à son extrémité aval par rapport au sens d'écoulement de la charge, pour maintenir une vitesse minimum du mélange dans le collecteur et éviter les dépôts de particules solides.

L'extrémité de chaque tube 12 débouchant dans le collecteur 14 comprend un embout d'alimentation 70 situé dans le collecteur et dont la section d'entrée comprend un orifice 72 orienté vers l'extrémité amont du collecteur. Chaque tube 12 comprend, immédiatement en aval de l'embout d'alimentation 70, une restriction de section 74 telle qu'un col ou un venturi, permettant d'uniformiser et de rendre sensiblement constants les débits de gaz dans les tubes 12. Avantagusement, on utilise un venturi sonique.

Une chambre de décantation 76 est prévue en amont du dernier tube 12 et en dessous du collecteur 14, pour recevoir des particules solides progressant le long de la génératrice inférieure du collecteur 14.

L'extrémité aval 78 de ce collecteur est reliée par un conduit 80 de dimensions appropriées, à un éjecto-compresseur 82 comprenant un conduit axial 84 d'alimentation d'un débit de gaz moteur tel que de la vapeur d'eau. Une vanne 86 permet de régler le débit de gaz moteur.

La sortie de l'éjecto-compresseur 82 est raccordée par un conduit 88 à l'extrémité amont du collecteur 14 ou au conduit d'amenée de la charge d'hydrocarbures.

Avantagusement, la vanne 86 de réglage des débits de gaz moteur peut être commandée par un système 90 comprenant des moyens de détection de la température de peau des premiers et des derniers tubes 12 du four, pour asservir le débit de gaz moteur à la différence de ces températures.

Ce dispositif fonctionne de la façon suivante :

le mélange d'hydrocarbures vaporisés, de vapeur d'eau et de particules solides, s'écoule avec une turbulence élevée dans le collecteur 14. La vitesse moyenne d'écoulement dans ce collecteur est comprise entre 20 et 120 m/s, par exemple entre 30 et 80 m/s et est notablement inférieure à

la vitesse de circulation dans les tubes 12 qui est comprise entre 130 et 300 m/s environ (en particulier entre 160 et 270 m/s).

La vitesse d'écoulement dans le collecteur 14 est suffisante pour éviter toute séparation gaz-solides dans le collecteur, sauf pour certaines particules lourdes, qui peuvent progresser le long de la génératrice inférieure du collecteur.

Le prélèvement d'une fraction du débit gaz-particules solides à l'extrémité aval du collecteur, transforme celui-ci en un collecteur de longueur infinie, d'où il résulte que l'extrémité aval du collecteur n'a plus d'influence sensible sur la répartition du débit gaz-particules dans les différents tubes 12, qu'il soient proches ou éloignés de l'extrémité aval du collecteur.

L'amenée d'un débit de gaz-moteur, par exemple de la vapeur d'eau, dans l'éjecteur 82 permet de prélever la fraction voulue du débit gaz-solides dans le collecteur et de recomprimer cette fraction pour la recycler par injection à l'extrémité amont du collecteur. Le système 90 permet de régler le débit de gaz moteur par action sur la vanne 86, ce qui permet de régler l'alimentation en particules solides des premiers tubes par rapport à celle des derniers tubes et donc de corriger une éventuelle irrégularité de répartition, décelée par des différences entre les températures de peau de ces tubes.

Les restrictions de section 74 formées à l'extrémité amont des tubes 12 ont pour effet d'uniformiser et de rendre sensiblement constants les débits gazeux qui circulent dans ces tubes. Il en résulte une possibilité de régulation automatique du nettoyage de ces tubes par les particules solides. En effet, si un tube s'encrasse de manière anormale, avec obstruction partielle par du coke, le maintien du débit gazeux assuré par les restrictions 74 conduira à augmenter la vitesse de circulation et donc l'efficacité érosive des particules.

On a prévu également, pour régulariser et répartir correctement le débit gaz-particules dans les différents tubes, un embout d'alimentation factice 92 placé en amont des premiers tubes, et qui est identique aux embouts d'alimentation 70 de ces tubes. Les premiers tubes 12 se trouvent ainsi, du point de vue aérodynamique, dans la même situation que les tubes suivants.

L'invention permet donc de rendre continu ou sensiblement continu le fonctionnement des installations de vapocraquage, et est applicable à divers types de fours, en particulier les fours monopasses, à tubes rectilignes, et les fours à plusieurs passes, à coudes à angles droits.

## R vendications

1. Procédé de vapocraquage d'hydrocarbure dans une installation comprenant au moins un

four de craquage à tubes et des moyens de trempe indirecte des effluents gazeux quittant le four, le procédé étant caractérisé en ce que

- a) on introduit un mélange de vapeur d'eau et d'une charge hydrocarbonée dans les tubes, on fait réagir le mélange dans des conditions de vapocraquage appropriées et on produit les effluents gazeux que l'on introduit dans les moyens de trempe indirecte, on laisse se déposer sur les parois internes de l'installation une couche de coke d'épaisseur moyenne comprise entre 0,5 et 4 mm et suffisante pour protéger lesdites parois de l'action érosive de particules solides ; et par la suite
- b) on introduit un mélange de vapeur d'eau et de la charge hydrocarbonée dans les tubes recouverts de la couche de coke formée à l'étape a) tout en injectant simultanément dans l'installation un courant de gaz à vitesse élevée contenant des particules solides érosives de diamètre moyen inférieur à 250 micromètres environ à un débit moyen de particules injectées dans l'installation inférieur à 10% en poids du débit d'hydrocarbures et de vapeur d'eau à craquer, de façon à limiter sensiblement par action érosive un nouveau dépôt de coke tout en préservant la couche de coke formée à l'étape a).

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel on mesure les pertes de charge d'au moins certains tubes du four, on mesure le débit de la charge d'hydrocarbures ou de vapeur d'eau et on corrige les valeurs des pertes de charge mesurées dans les tubes en fonction du débit mesuré de la charge d'hydrocarbures ou de vapeur d'eau, de façon à déterminer l'épaisseur suffisante de la couche de coke selon l'étape a).
3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel on régule en outre les pertes de charge corrigées dans lesdits tubes en faisant varier les quantités de particules solides injectées dans l'installation de façon qu'elles soient maintenues sensiblement égales à une valeur comprise entre 130 et 300% environ de la perte de charge corrigée dans un tube non coké.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'épaisseur moyenne de ladite couche de coke est comprise entre 1 et 3 mm environ.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il consiste à augmenter la durée de ladite couche de coke en soumettant celle-ci à une élévation de température comprise entre 20 et 140 °C au dessus de sa température lors du vapocraquage ultérieur. 5
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il consiste à faire fonctionner l'installation avec des hydrocarbures particuliers différents de ceux de la charge de l'installation pendant la formation de ladite couche de coke pour augmenter la dureté de celle-ci. 10
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que les hydrocarbures particuliers précités ont des hydrocarbures légers, du type C1 à C4 tels par exemple que de l'éthane. 20
8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les particules solides injectées dans l'installation ont un diamètre moyen compris entre 5 et 150 µm, le débit moyen de particules injectées dans l'installation étant compris entre 0,1 et 8% en poids du débit d'hydrocarbures et de vapeur d'eau à craquer. 25
9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il consiste à séparer les particules solides des effluents gazeux en sortie des moyens (16) de trempe indirecte, grâce à des moyens (28) de séparation gaz-solides du type cyclone, à stocker dans un réservoir (38) lesdites particules solides sortant des moyens de séparation 28, et à relier périodiquement ce réservoir à une source de gaz sous pression (48) et à un conduit (46) d'injection des particules dans l'installation, pour le recyclage de ces particules. 30
10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'il consiste à stocker les particules solides en sortie des moyens de séparation (28) dans deux réservoirs (38) agencés en série ou en parallèle. 35
11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il consiste à faire passer les particules solides dans un collecteur (14) d'alimentation des tubes (12) du four de vapocraquage, à répartir les particules solides dans ces tubes au moyen d'embouts (70) prévus à l'extrémité des tubes et faisant saillie dans le collecteur (14), ces embouts ayant une section d'entrée (72) orientée vers l'amont du 40

collecteur, et à uniformiser les répartitions de particules solides dans les tubes en prélevant à l'extrémité aval du collecteur, une fraction du débit gaz-particules solides circulant dans le collecteur.

12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on fait circuler dans l'installation deux types de particules ayant des masses notablement différentes. 45

#### Claims

1. A method of steam cracking hydrocarbons in an installation comprising at least one steam cracking furnace having tubes and indirect quench means for gaseous effluents leaving the furnace, the method being characterized by : 50
  - a) introducing a mixture of steam and a hydrocarbon feedstock into the tubes, reacting the mixture in appropriate steam cracking conditions and producing the gaseous effluents which are introduced into the indirect quench means, allowing to deposit on the inside walls of the installation a coke layer having a mean thickness lying in the range about 0,5 mm and 4 mm and sufficient for protecting said walls from solid eroding particles ; and then
  - b) introducing a mixture of steam and the hydrocarbon feedstock into the tubes covered by the coke layer formed at step a) while simultaneously injecting through the installation a stream of gas at high speed containing erosive solid particles having a mean diameter less than about 250 micrometers at a mean flowrate of particles injected through the installation less than 10% by weight of the flowrate of hydrocarbons and steam to be cracked, in such a way a new coke deposit is substantially limited by erosive while preserving the coke layer formed at step a)
2. A method according to claim 1, characterized in that it consists in measuring the head losses in at least some of the furnace tubes, in measuring the flow rate of the steam or hydrocarbon feedstock, in correcting the values of the head losses measured in the tubes as a function of the measured flow rate of the steam or hydrocarbon feedstock, and in regulating said head losses by varying the quantities of solid particles injected into the installation. 55
3. A method according to claim 2, characterized in that the head losses corrected in said tubes are



- further regulated by allowing to vary the quantities of solid particles injected through the installation in such a way that they are maintained substantially equal to a value lying in the range about 130% to about 300% of the corrected head loss in a non-coked tube.
4. A method according to any preceding claim, characterized in that the mean thickness of said layer of coke lies in the range about 1 mm to about 4 mm.
  5. A method according to any preceding claim, characterized in that it consists in increasing the hardness of said layer of coke by subjecting it to a temperature rise lying in the range 20°C to 140°C above its temperature during subsequent steam cracking.
  6. A method according to any preceding claim, characterized in that it consists, while forming said layer of coke, in causing the installation to operate with special hydrocarbons different from those of the feedstock for the installation during the formation of said coke layer, thereby increasing the hardness of said layer.
  7. A method according to claim 6, characterized in that the above-mentioned special hydrocarbons are light hydrocarbons of the C1 to C4 type, such as ethane, for example.
  8. A method according to any preceding claim, characterized in that the solid particles injected into the installation have a mean diameter lying in the range 5 µm to 150 µm, with the mean flow rate of particles injected into the installation being comprised between 0.1 and 8% by weight of the flow rate of hydrocarbons and steam to be cracked.
  9. A method according to any preceding claim, characterized in that it consists in separating the solid particles from the gaseous effluent leaving the indirect quench means (16) by cyclone type gas-solid separator means (28), in storing said solid particles leaving the separation means (38) in a tank (28), and in periodically connecting said tank to a source of gas under pressure (48) and to a duct (46) for injecting particles into the installation, thereby recycling the particles.
  10. A method according to claim 9, characterized in that it consists in storing the solid particles at the outlet from the separator means (28) in two tanks (38) which are disposed in series or in parallel.
  11. A method according to any preceding claim, characterized in that it consists in causing the solid particles to pass along a feed manifold (14) for the tubes (12) of the steam cracking furnace, in distributing the solid particles amongst the tubes by means of endpieces (70) provided at the ends of the tubes and projecting into the manifold (14), said endpieces having an inlet section (72) facing towards the upstream end of the manifold, and in obtaining a uniform distribution of solid particles between the tubes by extracting from the downstream end of the manifold, a fraction of the flow of gas and solid particles flowing along the manifold.
  12. A method according to any preceding claim, characterized in that two types of particles having significantly different masses are caused to flow through the installation.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zum Dampfcracken von Kohlenwasserstoffen in einer Anlage, die mindestens einen Ofen zum Cracken in Rohren und Mittel zum indirekten Abschrecken der gasförmigen, den Ofen verlassenden, Austragsstoffe umfaßt, wobei das Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, daß:
  - a) eine Mischung aus Wasserdampf und einem Kohlenwasserstoff-Einsatzstoff in die Rohre eingeführt wird, man die Mischung unter geeigneten Bedingungen des Dampfcrackens reagieren läßt und gasförmige Austragsstoffe erzeugt, die in die Mittel zum indirekten Abschrecken eingeführt werden, man läßt sich auf den inneren Wänden eine Koksschicht mit einer mittleren Dicke zwischen einschließlich 0,5 und 4 mm ablagern, die dazu ausreichend ist, die besagten Wände vor der erosiven Wirkung der Feststoffpartikel zu schützen; und anschließend
  - b) wird eine Mischung aus Wasserdampf und dem Kohlenwasserstoff-Einsatzstoff in die mit der in Schritt a) gebildeten Koksschicht bedeckten Rohre eingeführt, wobei gleichzeitig ein Gasstrom mit hoher Geschwindigkeit in die Anlage eingeblasen wird, der erosive Feststoffpartikel mit einem mittleren Durchmesser von weniger als etwa 250 Mikrometer mit einer mittleren Menge in die Anlage eingeblasener Partikel von weniger als 10 Gew.-% der Menge an zu crackenden Kohlenwasserstoffen und Wasserdampf enthält, um durch erosive Wirkung eine neue Ablagerung von Koks deutlich zu beschränken und gleichzeitig die in

Schritt a) gebildete Koksschicht zu erhalten.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem der Druckverlust von mindestens bestimmten Rohren des Ofens gemessen wird, der Durchsatz an Kohlenwasserstoff-Einsatzstoff oder Wasserdampf gemessen wird und die Werte der Druckverluste, die in den Rohren gemessen wurden, in Abhängigkeit vom gemessenen Durchsatz an Kohlenwasserstoff-Einsatzstoff oder an Wasserdampf korrigiert werden, um eine ausreichende Dicke der Koksschicht nach Schritt a) zu bestimmen. 5
3. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem außerdem die korrigierten Druckverluste in den besagten Rohren durch Variation der Menge von in die Anlage eingeblasenen Feststoffpartikeln geregelt werden, um sie ungefähr auf einem Wert zwischen etwa einschließlich 130 und 300% des korrigierten Druckverlusts in einem nicht verkokten Rohr zu halten. 10
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Dicke der besagten Koksschicht zwischen einschließlich etwa einem und 3 mm liegt. 15
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es in einer Steigerung der Härte der besagten Koksschicht besteht, indem diese einer Erhöhung der Temperatur zwischen einschließlich 20 und 140 °C über der Temperatur während des späteren Dampfcrackens unterzogen wird. 20
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß während der Bildung der Koksschicht die Anlage mit bestimmten, von den Einsatzstoffen der Anlage verschiedenen Kohlenwasserstoffen betrieben wird, um die Härte der Koksschicht zu erhöhen. 25
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die bestimmten vorher genannten Kohlenwasserstoffe leichte Kohlenwasserstoffe sind, vom Typ C1 bis C4, wie zum Beispiel Ethan. 30
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die in die Anlage eingeblasenen Feststoffpartikel einen mittleren Durchmesser zwischen einschließlich 5 und 150 µm besitzen, wobei die Menge der in die Anlage eingeblasenen Partikel zwischen einschließlich 0,1 und 8 Gew.-% der 35

Menge an zu crackenden Kohlenwasserstoffen und Wasserdampf beträgt.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es im Abtrennen der Feststoffpartikel von den gasförmigen Austragsstoffen am Ausgang der Mittel (16) zum indirekten Abschrecken mit Hilfe der Mittel (28) zur Gas-Feststofftrennung vom Typ eines Zyklons, in der Lagerung der besagten, die Mittel zum Abtrennen (28) verlassenden Feststoffpartikel in einem Vorratsbehälter (38) und das periodische Verbinden dieses Vorratsbehälters mit einer Quelle von Gas unter Druck (48) und mit einer Leitung (46) zum Einblasen der Partikel in die Anlage, um diese Partikel zurückzuführen, besteht. 40
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß es in einer Lagerung der Feststoffpartikel, die aus den Mitteln zur Abtrennung (28) stammen, in zwei in Serie oder parallel angeordneten Vorratsbehältern (38) besteht. 45
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es darin besteht, die Feststoffpartikel in einen Verteiler (14) zur Versorgung der Rohre (12) des Ofens zum Dampfcracken zu leiten, die Feststoffpartikel in diesen Rohren mittels Stützen (70) zu verteilen, die am Ende der Rohre vorgesehen sind und in den Verteiler (14) ragen, wobei diese Stützen einen im Verteiler stromaufwärts ausgerichteten Eingangsabschnitt (72) haben, und darin, die Verteilung der Festkörperpartikel in den Rohren durch das Entnehmen eines Teils der in dem Verteiler fließenden Gas-Feststoffpartikelmenge am stromabwärts gelegenen Ende des Verteilers zu vereinheitlichen. 50
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Anlage zwei Typen von Partikeln mit deutlich unterschiedlichen Massen zirkulieren läßt. 55

FIG.1





